PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-133304

(43)Date of publication of application: 12.05.2000

(51)Int.CI.

H01M 10/40

(21)Application number: 10-303521

(71)Applicant: UBE IND LTD

(22)Date of filing:

26.10.1998

(72)Inventor: HAMAMOTO SHUNICHI

ABE KOJI

TAKAI TSUTOMU MATSUMORI YASUO

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING IT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery equipped with excellent cycle characteristic, electric capacity, charged condition holding characteristic.

SOLUTION: A lithium secondary battery includes a non-aqueous electrolytic solution formed by dissolving electrolyte in a non-aqueous solvent and containing a derivative of disulfonic acid ester expressed by general formula I, where R is alkyl radical of a carbon number 1-4 and (n) is integer between 2 and 6.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Dat of xtinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出顧公開番号 特開2000-133304 (P2000-133304A)

(43)公開日 平成12年5月12日(2000.5.12)

(51) Int.Cl.7

識別記号

FΙ

テーマコート*(参考)

H01M 10/40

HO1M 10/40

A 5H029

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平10-303521	(71)出顧人	000000206
			宇部興産株式会社
(22)出廣日	平成10年10月26日(1998.10.26)		山口県宇部市西本町1丁目12番32号
		(72)発明者	浜本 俊一
			山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
			興産株式会社宇部研究所内
		(72)発明者	安部 浩司
			山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
			興産株式会社宇部研究所内
		(72)発明者	高井勉
			山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
			興産株式会社宇部研究所内
			最終頁に続く
			政府貝に統へ

(54) 【発明の名称】 非水電解液及びそれを用いたリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 電池のサイクル特性、電気容量や充電保存特 性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供す

【解決手段】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水 電解液において、該非水電解液中に下記一般式(I) 【化1】

(式中、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。nは2 ~6の整数を示す。) で表されるジスルホン酸エステル 誘導体が含有されていることを特徴とする非水電解液、 及びそれを用いたリチウム二次電池である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水 電解液において、該非水電解液中に下記一般式(I)

【化1】

(式中、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。nは2~6の整数を示す。)で表されるジスルホン酸エステル誘導体が含有されていることを特徴とする非水電解液。

【請求項2】正極と負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に下記一般式(I)

【化2】

(式中、Rは炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を示す。n は $2\sim 6$ の整数を示す。) で表されるジスルホン酸エステル 誘導体が含有されていることを特徴とするリチウム二次 20 電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性に優れた新規な非水電解液、及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液および負極から構成されており、特に、LiCoO2などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の電解液としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)などのカーボネート類が好適に使用されている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性について、さらに優れた特性を有する二次電池が求められている。負極として例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池は、電解液が負極で分解して不可逆容量が増大したり、場合によっては炭素材料の剥離が起こることがある。この不可逆容量の増大や炭素材料の剥離は、電解液中の溶媒が充電時に分解することにより起こるものであり、炭素材料と電解液との界面における溶媒の電気化学的還元に起因するものである。中でも、融点が低く誘電率の高いPCは、低温においても高い電気伝導性を有するが、黒鉛負極を用いる

場合にはPCの分解が起こってリチウム二次電池用には使用できないという問題点があった。また、ECも充放電を繰り返す間に一部分解が起こり、電池性能の低下が生じる。このため、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状

【0004】本発明は、前記のようなリチウム二次電池 用電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性に 優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電 池特性にも優れた非水電解液、およびそれを用いたリチ ウム二次電池を提供することを目的とする。

[0005]

である。

【課題を解決するための手段】本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記一般式(I)

[0006]

【化3】

(式中、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。nは2~6の整数を示す。)で表されるジスルホン酸エステル誘導体が含有されていることを特徴とする非水電解液に関する。

【0007】また、本発明は、正極、負極および非水溶 媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウ ム二次電池において、該非水電解液中に下記一般式

(I)

[0008]

【化4】

(式中、Rは炭素数 $1\sim4$ のアルキル基を示す。nは $2\sim6$ の整数を示す。) で表されるジスルホン酸エステル誘導体が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【0009】電解液中に含有される前記一般式(I)で表されるジスルホン酸エステル誘導体は、充電の際に、 の負極である炭素材料表面で一部還元され、不働態皮膜を 形成する役割を有する。このように、天然黒鉛や人造黒 鉛などの活性で高結晶化した炭素材料を不働態皮膜で被 覆することにより、電解液の分解が抑制され、電池の可 逆性を損なうことなく正常な充放電が繰り返されるもの と考えられる。

[0010]

【発明の実施の形態】非水溶媒に電解質が溶解されている電解液に含有される前記一般式(I)で表されるジスルホン酸エステル誘導体において、Rはメチル基、エチ50 ル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基

のような炭素数1~6のアルキル基が好ましい。アルキル基はイソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基のような分枝アルキル基でもよい。また、nは2~6の整数が好ましい。

【0011】前記一般式(I)で表されるジスルホン酸 エステル誘導体の具体例としては、例えば、エチレング リコールジメタンスルホネート(R=メチル基、n= 2]、1,3-プロパンジオールジメタンスルホネート [R=メチル基、n=3]、1、4-プタンジオールジ メタンスルホネート [R=メチル基、n=4]、1,6 - ヘキサンジオールジメタンスルホネート 〔R = メチル 基、n=6]、1,4-プタンジオールジエタンスルホ ネート [R=エチル基、n=4]、1,4-プタンジオ ールジプロパンスルホネート〔R=プロピル基、n= 4]、1,4-プタンジオールジイソプロピルスルホネ ート [R=イソプロピル基、n=4] などが挙げられ る。なお、前記一般式(I)における2つのRは、同一 であってもよく、異なっていてもよいが、合成の容易さ から同一のRを有するジスルホン酸エステル誘導体が好 適に使用される。

【0012】前記一般式(I)で表されるジスルホン酸エステル誘導体の含有量は、過度に多いと、電解液の伝導度などが変わり、電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと、十分な皮膜が形成されず期待した電池性能が得られないので、電解液の重量に対して0.01~50重量%、特に0.1~20重量%の範囲が好ましい。

【0013】本発明で使用される非水溶媒としては、高誘電率溶媒と低粘度溶媒とからなるものが好ましい。高誘電率溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、プチレンカーボネート (BC)などの環状カーボネート類が好適に挙げられる。これらの高誘電率溶媒は、一種類で使用してもよく、また二種類以上組み合わせて使用してもよい

【0014】低粘度溶媒としては、例えば、ジメチルカーポネート(DMC)、メチルエチルカーポネート(MEC)、ジエチルカーポネート(DEC)などの鎖状カーポネート類、テトラヒドロフラン、2ーメチルテトラヒドロフラン、1,4ージオキサン、1,2ージメトキ・40シエタン、1,2ージエトキシエタン、1,2ージプトキシエタンなどのエーテル類、アープチロラクトンなどのラクトン類、アセトニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。これらの低粘度溶媒は一種類で使用してもよく、また二種類以上組み合わせて使用してもよい。高誘電率溶媒と低粘度溶媒とはそれぞれ任意に選択され組み合わせて使用される。なお、前記の高誘電率溶媒および低粘度溶媒は、容量比(高誘電率溶媒:低粘度溶媒)で通常1:9~4:1、好ましくは50

1:4~7:3の割合で使用される。

【0015】本発明で使用される電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、LiN (SO_2CF_3) $_2$ 、LiN ($\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5$) $_2$ 、LiC (SO_2 CF $_3$) $_3$ などが挙げられる。これらの電解質は、一種類で使用してもよく、二種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常 $_0$. $_1\sim _3$ M、好ましくは $_0$. $_5\sim _1$. $_5$ Mの濃度で溶解されて使用される。

【0016】本発明の電解液は、例えば、前記の高誘電率溶媒や低粘度溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記式(I)で表されるジスルホン酸エステル誘導体を溶解することにより得られる。

【0017】本発明の電解液は、リチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0018】例えば、正極材料(正極活物質)としてはコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄およびバナジウムからなる群より選ばれる少なくとも一種類の金属とリチウムとの複合金属酸化物が使用される。このような複合金属酸化物としては、例えば、LiCoO2、LiMn2O4、LiNiO2などが挙げられる。

【0019】正極は、前記の正極材料をアセチレンプラック、カーボンプラックなどの導電剤およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウムやステンレス製の箔やラス板に塗布して、乾燥、加圧成型後、50 \mathbb{C} \mathbb{C}

【0020】負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金、およびリチウムを吸蔵、放出可能な黒鉛型結晶構造を有する炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類(人造黒鉛、天然黒鉛など)、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維、〕や複合スズ酸化物などの物質が使用される。特に、格子面(002)の面間隔(d002)が0.335~0.340nm(ナノメー

タ)である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー(EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。

【0021】リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが

使用される。

[0022]

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明 を具体的に説明するが、これらは本発明を何ら限定する ものではない。

実施例1

【電解液の調製】 PC:DMC(容量比) =1:2の非水溶媒を調製し、これに $LiPF_6$ を1 Mの濃度になるように溶解して電解液を調製した後、さらにジスルホン酸エステル誘導体(添加剤)として、エチレングリコールジメタンスルホネート [R=メチル基、n=2] を電解液に対して1:0 $\mathbb{1}$ $\mathbb{$

【0023】〔リチウム二次電池の作製および電池特性 の測定〕LiCoO2(正極活物質)を80重量%、ア セチレンプラック(導電剤)を10重量%、ポリフッ化 ビニリデン(結着剤)を10重量%の割合で混合し、こ れに1-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー状に してアルミ箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加 圧成型して正極を調製した。天然黒鉛(負極活物質)を 90重量%、ポリフッ化ビニリデン(結着剤)を10重 量%、の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリ ドンを加えてスラリー状にして銅箔上に塗布した。その 後、これを乾燥し、加圧成型、加熱処理して負極を調製 した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパ レータを用い、上記の電解液を注入させてコイン電池 (直径20mm、厚さ3.2mm)を作製した。このコ イン電池を用いて、室温 (20℃) 下、0.8mAの定 電流定電圧で、終止電圧4.2 Vまで5時間充電し、次 に0.8mAの定電流下、終止電圧2.7Vまで放電 し、この充放電を繰り返した。初期充放電容量は、1M LiPF₆+EC-DMC(1/2)を電解液(添加 剤無し)として用いた場合(比較例2)とほぼ同等であ

11PF6+EC-DMC(172)を電解板(添加 剤無し)として用いた場合(比較例2)とほぼ同等であ り、50サイクル後の電池特性を測定したところ、初期 放電容量を100%としたときの放電容量維持率は8 0.4%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0024】 実施例2

添加剤として、1, 3 - \mathcal{J} - \mathcal{J} - \mathcal{J} \mathcal{J}

【0025】実施例3

添加剤として、1, 4-プタンジオールジメタンスルホネート (R=メチル基、n=4] を電解液に対して1. 0 重量%使用したほかは実施例1と同様に電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は84.6%であっ

た。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

6

【0026】実施例4

添加剤として、1, 6-ヘキサンジオールジメタンスルホネート [R=メチル基、n=6] を電解液に対して 1. 0 重量%使用したほかは実施例1と同様に電解液を調製してコイン電池を作製し、5 0 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は8 3. 9 %であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0027】実施例5

添加剤として、1, 4 – プタンジオールジエタンスルホネート [R = エチル基、n = 4] を電解液に対して 1. 0 重量%使用したほかは実施例 1 と同様に電解液を調製してコイン電池を作製し、5 0 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 8 2 . 2 %であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【0028】 実施例6

の 添加剤として、1、4ープタンジオールジプロパンスルホネート [R=n-プロピル基、n=4] を電解液に対して1.0重量%使用したほかは実施例1と同様に電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は84.0%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0029】 実施例7

添加剤として、1,4-ブタンジオールジイソプロピルスルホネート [R=イソプロピル基、n=4] を電解液のに対して1.0重量%使用したほかは実施例1と同様に電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は83.7%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0030】実施例8

添加剤として、1, 4-プタンジオールジメタンスルホネート [R=メチル基、<math>n=4] を電解液に対して0. 2 重量%使用したほかは実施例1と同様に電解液を調製してコイン電池を作製し、<math>50 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は80. 8%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0031】 実施例9

40

添加剤として、1, 4 - 7 9 2 3 3 4 - 1 4 - 1 4 - 1 4 - 1 4 - 1 4 - 1 4 - 4

50 【0032】比較例1

PC:DMC (容量比) = 1:2 の非水溶媒を調製し、 これにLiPF6を1Mの濃度になるように溶解した。 このときジスルホン酸エステル誘導体(添加剤)は全く 添加しなかった。この電解液を使用して実施例1と同様 にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初 回充電時にPCの分解が起こり全く放電できなかった。 初回充電後の電池を解体して観察した結果、黒鉛負極に 剥離が認められた。コイン電池の作製条件および電池特 性を表1に示す。

【0033】実施例10

EC:DMC(容量比)=1:2の非水溶媒を調製し、 これにLiPF6を1Mの濃度になるように溶解して電 解液を調製した後、さらにジスルホン酸エステル誘導体 (添加剤)として、1、3-プロパンジオールジメタン スルホネート [R=メチル基、n=3] を電解液に対し て1.0重量%となるように加えた。この電解液を使用 して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を 測定したところ、1M LiPF6+EC-DMC(1 /2)を電解液(添加剤として用いた場合(比較例2) たところ、初期放電容量を100%としたときの放電容 量維持率は91.1%であった。また、低温特性も良好 であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1 に示す。

【0034】 実施例11

添加剤として、1、4-プタンジオールジメタンスルホ ネート [R=メチル基、n=4] を電解液に対して1. 0重量%使用したほかは実施例10と同様に電解液を調 製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性 た。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示 す。

【0035】実施例12

添加剤として、1、4-プタンジオールジプロパンスル ホネート〔R=n-プロピル基、n=4〕を電解液に対

して1.0重量%使用したほかは実施例10と同様に電 解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の 電池特性を測定したところ、放電容量維持率は91.9 %であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表

8

【0036】実施例13

1 に示す。

示す。

負極活物質として、天然黒鉛に代えて人造黒鉛を使用 し、添加剤として1、4-プタンジオールジメタンスル ホネート〔R=メチル基、n=4〕を電解液に対して 10 1. 0重量%使用したほかは実施例10と同様に電解液 を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池 特性を測定したところ、放電容量維持率は90.3%で あった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に

【0037】 実施例14

正極活物質として、LiCoO2に代えてLiMn2O4 を使用し、添加剤として、1,4-ブタンジオールジメ タンスルホネート〔R=メチル基、n=4〕を電解液に 対して3.0重量%使用したほかは実施例10と同様に とほぼ同等であり、50サイクル後の電池特性を測定し 20 電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後 の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は90. 7%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を 表1に示す。

【0038】比較例2

EC:DMC(容量比)=1:2の非水溶媒を調製し、 これにLiPF6を1Mの濃度になるように溶解した。 このときジスルホン酸エステル誘導体は全く添加しなか った。この電解液を使用して実施例1と同様にコイン電 池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対 を測定したところ、放電容量維持率は92.4%であっ 30 し、50サイクル後の放電容量維持率は83.8%であ った。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示 す。

[0039]

【表1】

9

5 14 3 m

	正極	負極	添加剂	添加 量 wt%	電解液組成(容量比)	50サイクル 放電容量 維持率%
実施例1	LiCoO ₂	黑鉛	エチレングリコール ジメタンスルホネート	1	1M LiPF ₈ PC/DMC=1/2	80.4
実施例2	LiCoO₂	天 A 保 紀	ルジメタンスルホ	1	1M LiPF ₈ PC/DMC=1/2	82.3
実施 例3	LiCoO ₂	天 八 八 八 八 八 八	ジメタンスルホネート	1	1M LIPF ₆ PC/DMC=1/2	84.6
実施 例4	LiCoO	天然	1,0一ペーリンンカー	1	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	83.9
実施例5	LiCoO₂		1,4-ブタンジオール ジエタンスルホネー	1	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	82 <i>.</i> 2
実施 例6	LiCoO₂		1,4-ブタンジオール ジプロパンスルホ	1	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	84
実施 例7	LiCoO ₂	四公	1,4-ブタンジオール ジイソプロピルスル ホネート	1	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	83.7
実施 例8	LiCoO ₂	天然	1,4-ブタンジオール ジメタンスルホネート	0.2	1M LIPF PC/DMC=1/2	80.8
実施 例9	LiCoO₂	天然	1,4-ブタンジオール ジメタンスルホネート	10	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	82.5
比較例1	LiCoO₂	天然	なし		1M LIPF ₆ PC/DMC=1/2	充放電不可
実施 例10			1,3-プロパンジオー ルジメタンスルホ	1	1M LiPF ₆ EC/DMC=1/2	91.1
実施 例11	LiCoO ₂	ス級	1,4-ブタンジオール ジメタンスルホネート	1	1M LiPF ₆ EC/DMC=1/2	92.4
実施 例12	LiCoO ₂	天然	1,4-ブタンジオール ジプロパンスルホ	1	1M LiPF ₆ EC/DMC=1/2	91.9
実施 例13	LiCoO₂	人造	1,4-ブタンジオール	1	1M LiPF, EC/DMC=1/2	90.3
実施 例14	LiMn ₂ O₄	天然	1,4-ブタンジオール ジメタンスルホネート	3	1M LiPF. EC/DMC=1/2	90.7
比較 例2	LiCoO ₂				1M LiPF ₆ EC/DMC=1/2	83.8

【0040】なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例はコイン電池に関するものであるが、本発明は円筒形、角柱形の

電池にも適用される。

[0041]

【発明の効果】本発明によれば、電池のサイクル特性、電気容量や充電保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 松森 保男

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部 興産株式会社宇部研究所内 Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AK03 AL06 AL07 AL12 AM00 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 HJ02